

# セレン化亜鉛の雰囲気処理とその電気的, 光学的性質

著者	佐藤 史朗
号	727
発行年	1978
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/9463">http://hdl.handle.net/10097/9463</a>

氏 名	佐 藤 史 朗
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 54 年 3 月 27 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属材料工学専攻
学 位 論 文 題 目	セレン化亜鉛の雰囲気処理とその電氣的, 光学的 性質
指 導 教 官	東北大学教授 井垣 謙三
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 井垣 謙三      東北大学教授 金子 秀夫 東北大学教授 高橋 正

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 論

現在, 電気エネルギーを光に変換する素子として発光ダイオードが必要とされているが, 青色発光を生じるものはまだ得られていない。II-VI 族化合物 ZnSe は青色の発光を得られる可能性のある半導体材料として注目されている。ZnSe は室温で 2.7 eV という巾広い禁制帯を有するため, 微量不純物, 固有欠陥による準位が導入され易く, それらは電氣的, 光学的性質に複雑に影響を及ぼす。そのため固有欠陥, 不純物欠陥の濃度, 種類を制御した上で個々の欠陥の及ぼす影響を, 諸性質との関連において分離, 識別しなければならない。本研究では, 各種欠陥のうち特に固有欠陥に注目し, その挙動, 種類を明らかにしようとした。そのため固有欠陥濃度を制御するため, Zn 圧あるいは Se 圧下での雰囲気処理を行なった。また本研究では不純物として銅, 沃素に注目し, そのドーピングを行なってその効果を調べ, それら不純物の挙動, 固有欠陥との関係を明らかにしようとした。電氣的性質, 光学的性質はそれらの欠陥により種々の影響を受けると思われるので, それぞれの性質の雰囲気処理効果について検討することにした。

### 第 2 章 試 料 作 成

本章では ZnSe 単結晶作成, 雰囲気処理, Zn 浴中での浸漬処理, 銅ドーピングの各方法について述べている。

公称純度 6 ナイン Zn, 5 ナイン Se を約 1000°C で反応させて得た ZnSe 多結晶を輸送源とした, 気相からの単結晶作成法であるプライヤー法で, 約  $10 \times 8 \times 8 \text{ mm}$  の単結晶を得た。その際, 管内の成分分圧を制御するため, リザーバーとして Zn を用いた。また沃素を用いた化学輸送法によっても単結晶を作成した。固有欠陥濃度を制御するため雰囲気処理を行なった。その方法は次の様なものである。ZnSe 単結晶を約 1007°C に保ち, 管内の Zn あるいは Se 分圧を制御する目的で, リザーバー部に Zn あるいは Se を入れ, その温度を所定の分圧になるように保って 96 ~ 192 時間熱処理し, その後水冷した。ZnSe 結晶中に含まれている銅を除去する方法として, Zn 浴中での浸漬処理が有効であることが Aven ら<sup>(1)</sup> により確かめられているので, 本研究でも, 約 1040°C の Zn 浴中で ZnSe 単結晶の浸漬処理を行なった。また銅のドーピングは, 数% 銅を含む Zn 浴中で ZnSe 単結晶を熱処理することにより行なった。

### 第 3 章 電気的性質と雰囲気処理効果

本章では, 雰囲気処理された ZnSe, 浸漬処理あるいは銅ドーピング後雰囲気処理された ZnSe について, 電気伝導度, Hall 効果測定を行ない, それぞれの処理の違いによる効果の差を考慮しながら, ZnSe の組成の化学量論組成からのずれにともなう伝導機構の変化, 支配的欠陥の変化, そしてそれに対する固有欠陥の寄与について述べている。

図 1 は各種処理を施された ZnSe の室温での電気伝導度の, 雰囲気処理圧依存性を示している。雰囲気処理のみ施された試料では, Zn 飽和 (図中 Zn-satn.) に近い高い Zn 圧で処理されたものは, n 型の高い電気伝導度を示したが, Zn 圧が低くなると,  $\text{Log } P_{\text{Zn}} = 2.8$  付近で, 電気伝導度は急激に減少する。前もって浸漬処理された試料は,  $P_{\text{min}}$  (雰囲気処理管内の蒸気圧が最少で, 気相中の原子比が 1:1 に対応する蒸気圧) 付近まで高い n 型伝導を示す。電子濃度の温度依存性より, これらの n 型伝導は伝導帯の下 0.020 ~

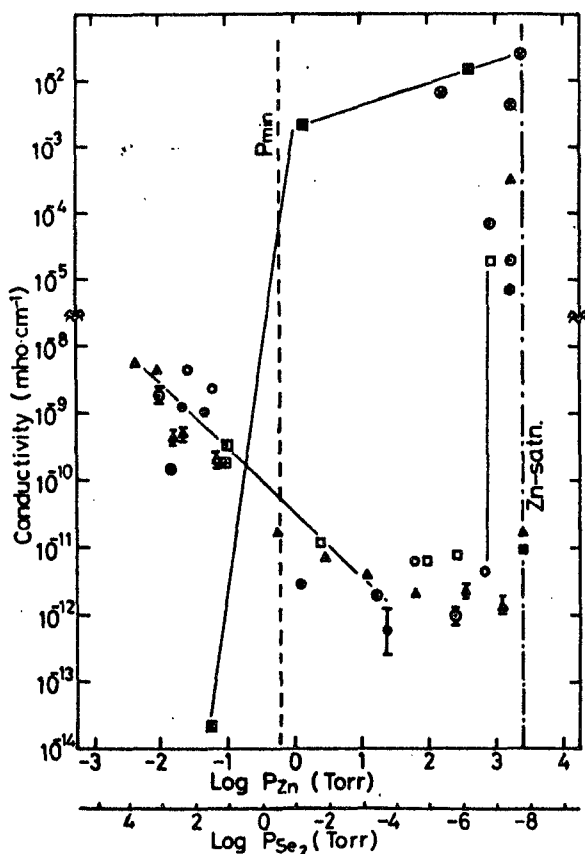


図 1 雰囲気処理された, 銅ドーピングあるいは Zn 浴中浸漬処理されその後雰囲気処理された ZnSe の, 室温での電気伝導度の処理圧依存性。  
□ △ ○ ● ⊠ : 雰囲気処理のみ, ⊗ ⊠ : 浸漬処理されたもの, ▲ ● ■ : 約  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  銅ドーピング, ● : 約  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  銅ドーピング。

0.025 eV にドナー準位を形成する Se 空孔あるいは格子間隙 Zn 原子により支配されていることが分った。雰囲気処理のみ施された試料では、 $\text{Log } P_{\text{Zn}} < 1$  では電気伝導度は Se 圧の増加につれ増加することが分り、この領域での支配的欠陥種は Zn 空孔、格子間隙 Se 原子あるいはそれらを含む会合欠陥であり、電気伝導度の温度依存性から、それらによる準位は充満帯の上 0.65 ~ 0.70 eV にあり、p 型伝導を考えれば説明できることが分った。伝導度の七桁にもおよぶ急激な変化の位置の違いは、浸漬処理では不純物アクセプターを形成すると思われる銅が ZnSe から抽出されるが、雰囲気処理では抽出されないことによると思われる。雰囲気処理のみの場合、不純物アクセプター濃度は比較的大であると思われ、固有欠陥アクセプターの少ない高 Zn 圧側でも固有欠陥ドナー濃度より不純物アクセプター濃度が大のため低い伝導度を示している。しかし Zn 圧の増加につれ固有欠陥ドナー濃度が増加し、不純物アクセプター濃度より大となれば高い伝導度を示す様になると思われる。前もって浸漬処理された試料では不純物アクセプター濃度は少ないため、固有欠陥ドナー濃度が固有欠陥アクセプター濃度より大の場合高い伝導度を示し、それらの濃度が逆転すると低い伝導度を示す様になると考えられ、その逆転の位置は  $P_{\text{min}}$  付近になると思われる。

## 第 4 章 光学的性質と雰囲気処理効果

### — 励起子の関与する発光以外の —

本章では、銅ドーピング、Zn 浴中浸漬処理、雰囲気処理を行なった試料について、光電流の励起波長依存性、フォトルミネッセンスエミッション (PL) を測定し、その変化から固有欠陥および不純物としての銅の挙動、また固有欠陥と銅の相互作用について考察している。雰囲気処理、沃素ドーピング、銅ドーピングされた試料について熱刺激電流 (TSC) を測定し、トラップ準位を見出し、その準位と固有欠陥の関係について考察した結果も述べている。

銅をドーピングした ZnSe についての光電流の励起波長依存性の結果から、2.8 eV のバンドギャップに相当するピークのほかに、2.4 ~ 2.6 eV にもピークを得た。このピークは浸漬処理により消失することが分った。90 ~ 100 K での PL の測定から、銅ドーピングしたものについて、2.36 eV にピークを持つ広い発光帯のみを得た。この発光帯は浸漬処理により消失する。また as-grown ZnSe を高い Zn 圧で雰囲気処理するとこの発光帯のみが得られ、用いた Zn 圧の減少につれこの発光帯の強度は減少し検出されなくなる。また銅をドーピングしたものを雰囲気処理した場合も同様の処理圧依存性を示した。以上のことから、光電流の励起波長依存性、PL から見積もられる準位は、いずれも ZnSe の組成が Zn 過剰で、しかも銅が存在することにより生じる欠陥によるものであり、同一の欠陥と思われ、その欠陥としては、Bube ら<sup>(2)</sup> の提出した置換型銅、Bryant ら<sup>(3)</sup> の提出した  $\text{Cu}_i \text{Cu}_{\text{Zn}}$  よりむしろ銅の格子間原子を含む会合欠陥 (置換型銅は含まれない) と考えた方が適切であることを明らかにした。光電流の励起波長依存性より得た値 2.4 ~ 2.6 eV は、この欠陥の基底状態と伝導帯間の、PL より得た値 2.36 eV はその励起状態と伝導帯間のエネルギー値であると思われる。

図 2 に 8.36 Torr の Zn 圧下で雰囲気処理された ZnSe の TSC を示す。この様に何もドーピングさ

れない ZnSe については、120 K 付近、150 K 付近、180 K 付近に三つのピークが得られた。実線は室温まで連続して昇温した場合であり、他は昇温、冷却を繰り返すことによりピークの分離を行なって測定したものである。昇温速度が速くなるにつれ、ピークが大きくかつ高温側へずれることを利用して、それぞれのピークを生じさせているトラップの深さを求めると、150 K

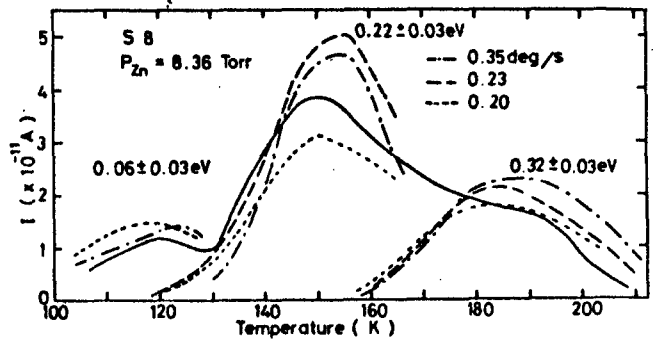


図2 8.36 Torr の Zn 圧下で雰囲気処理された ZnSe の TSC.

付近のピークについては 0.17~0.22 eV, 180 K 付近のピークについては 0.30~0.32 eV であった。Bube らの報告<sup>[2]</sup>を考慮すると、この二つのピークは電子トラップによることが予想されるので、得られたトラップの深さは伝導帯の底からの値に相当している。またこの二つのピークは処理に用いた Zn 圧が減少するにつれ減少し検出できなくなることから、得られた二つのトラップは、いずれも Zn 過剰となるにつれ増加する欠陥に関連していると思われる。しかし浅いドナーを作るとと思われる塩素、Al の関与も考えられ、トラップを形成する欠陥について結論を下すにはいたっていない。沃素に関連するトラップ準位は、伝導帯の底から下 0.27 eV より深い所にあると思われることが分った。

## 第5章 励起子発光とその雰囲気処理効果

本章では、バンド端近傍の、励起子の関連する発光スペクトルを 2 K で測定し、その雰囲気処理効果を求めた。図3に示す as-grown ZnSe の発光スペクトル分布から分る様に、現在迄の報告には見られない極めて鋭いスペクトルが得られ、強い  $E_X$  ライン、鋭い二本の  $I_2$  ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) ライン、四本の  $I_3$  (a, b, c, d) ラインなどが検出された。それらの位置については現在迄の報告<sup>[4]</sup>とほぼ一致している。

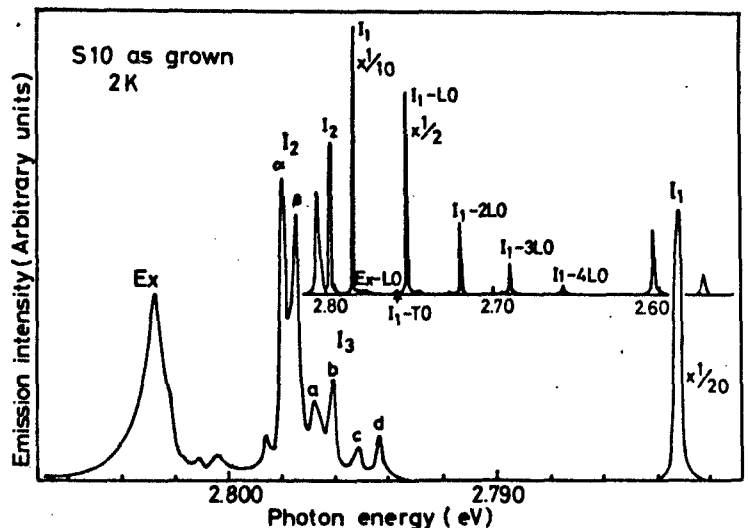


図3 as-grown ZnSe 単結晶のバンド端発光スペクトル。

このことから、本研究で作成した ZnSe 単結晶はかなり高純度であることが分った。高い Zn 圧中で雰囲気処理された場合、as-grown とほぼ同様のスペクトル分布が得られたが、Zn 圧の減少 (Se 圧の増加) につれそのスペクトル分布は変化し、図 4 に示す様に、 $E_X$  は見られなくなり、かわりに  $E_X'$ , Y のピークが出現し、 $I_2$  は  $\beta$  のみ、 $I_3$  は d のみとなる。しかしこれらの原因については現在の所解明する手段を持たない。また、 $I_1$  ラインと  $I_2$  ラインの強度比 ( $I_1/I_2$ ) も増加し、 $I_1$  ラインの増加が予想される。このことから、 $I_1$  ラインを生じさせる中性アクセプター欠陥としては、Zn 空孔、格子間隙 Se 原子あるいはそれらを含む会合欠陥が予想され、従来の報告<sup>(4)</sup>と対応している。

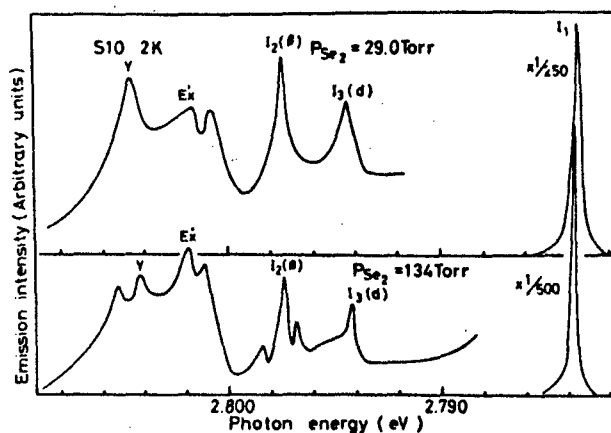


図 4 29.0 Torr あるいは 134 Torr の Se 圧下で雰囲気処理された ZnSe 単結晶のバンド端発光スペクトル。

## 第 6 章 総 括

本研究から、固有欠陥についての幾つかの新しい知見が得られ、現在まで解明されていなかった問題点を詳細に追求し、幾つかの新しい現象を見い出すことができた。

## 参 考 文 献

- (1) M. Aven and H. H. Woodbury: Appl. Phys. Letters 1 (1962) 53.
- (2) G. B. Stringfellow and R. H. Bube: Phys. Rev. 171 (1968) 903.
- (3) F. J. Bryant and P. S. Manning: J. Phys. Chem. Solids 35 (1974) 97.
- (4) J. L. Merz, K. Nassau and J. W. Shiever Phys. Rev. B 8 (1973) 1444.

## 審 査 結 果 の 要 旨

セレン化亜鉛は光電変換素子としても注目されている材料であるが、広い幅の禁制帯をもつため、微量の不純物や固有欠陥の存在がその電氣的・光学的性質に複雑な影響をおよぼし、個々の欠陥種のもつ効果の分離識別を困難にしていた。本論文は、制御された成分分圧の下で雰囲気気処理して固有欠陥の濃度を制御し、さらに顕著な影響をもつと考えられる不純物を添加あるいは抽出して、その濃度を調節し、セレン化亜鉛の電氣的・光学的性質におよぼす不純物や固有欠陥の影響を解明したもので、全編6章よりなっている。

第1章は緒論であり、本研究の意義と目的について述べている。

第2章は、本研究に用いた試料の作成法について述べたものである。数回の昇華精製を行なった多結晶試料を輸送源として、気相を経由して単結晶を成長させ、さらに雰囲気気処理により固有欠陥濃度を制御している。亜鉛浴浸漬により銅を抽出した場合や、意図的に銅やヨウ素を添加した場合についても述べている。このように細心の注意を払って試料を作成したことによって、再現性の良い実験結果を得たもので、これは本研究の展開に対して確固とした基礎を与えた重要な過程であったといえる。

第2章は電氣的性質におよぼす雰囲気気処理の効果について検討したもので、 $10^{12}$ におよぶ電気伝導度変化の複雑な挙動を、雰囲気気処理によって規定される、固有欠陥ドナー、固有欠陥アクセプターと、主として銅によると考えられる不純物アクセプターの三者の相対的な濃度関係によって、統一して説明できることを示している。不純物濃度が少なく、固有欠陥も少ない、完全度の高い試料を得るための指針が、これらの知見より与えられたことは、重要な進展である。

第4章では、光電流の励起波長依存性、フォト・ルミネッセンス・エミッションおよび熱刺激電流を測定し、それらに關与する欠陥について考察している。前二者においては、試料組成が亜鉛過剰であり、かつ銅が存在する場合に生じる欠陥準位の影響の大きいことを明らかにし、格子間隙銅原子をふくむ会合欠陥と考えるのが適切であることを指摘している。熱刺激電流の測定より、試料組成が亜鉛過剰になるにつれて増加する欠陥に關連するトラップ準位の影響が大きいことを明らかにしている。

第5章は、励起子の關連するバンド端近傍の発光スペクトルにおよぼす雰囲気気処理の効果を述べたものである。自由励起子の再結合による発光が、従来の報告には見られない程、極めて鋭く観測され、これは本研究で用いた結晶の完全性が優れたものであることを示している。その他、束縛励起子の再結合による発光にも、微細構造のあることを指摘し、それらの強度におよぼす雰囲気気処理の効果を明らかにしている。

第6章は総括である。

以上要するに、本論文は完全度の優れた結晶を用い、これに雰囲気気処理を加えて固有欠陥濃度を制御し、不純物濃度も調節して、セレン化亜鉛の電氣的・光学的性質におよぼす、それらの影響を明らかにしたもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。